3,4-Benzpyren im Erdöl

von

Christa Winter

aus Rosenthal/Bunzlau

1967

1967 № 316

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535725_0051

Aus dem Hygienisch-Bakteriologischen Institut
der Universität Erlangen-Nürnberg
Ehem. Vorstand: Professor Dr. M. Knorr

3,4-Benzpyren im Erdöl

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt von
Christa Winter
aus Rosenthal/Bunzlau

Gedruckt mit Erlaubnis der Medizinischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Dekan: Professor Dr.Wetterer
1.Referent: Univ.-Doz. Dr.Dr.Gräf
2.Referent: Professor Dr. Knorr

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Oktober 1967

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsangabe

A) Einleitung

B) Untersuchung von Erdöl auf 3,4-Benzpyren
1. Untersuchungsmaterial und seine Herkunft
2. Untersuchungstechnik und Fehlerberechnung
3. Versuchsergebnisse

C) Diskussion

D) Zusammenfassung

E) Schrifttum

F) Lebenslauf

3,4- B e n z p y r e n i m E r d ö l

A) Einleitung

Die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, darunter in erster Linie das 3,4-Benzpyren, nach K.H.Bauer " der Schicksalsstoff der Menschheit ", haben als cancerogene Noxen in unserer Umwelt in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung gewonnen. Es war daher eine wesentliche Aufgabe der Hygiene,das Vorhandensein dieser Substanzen in Nahrung, Wasser und Boden zu erforschen und gegebenenfalls entsprechende Schlüsse zu ziehen (Knorr,Borneff,Hueper).

Dabei stand am Ausgangspunkt dieser vielfältigen Forschungsarbeiten die Vorstellung, daß die betreffenden Substanzen zivilisationsbedingt sind und ihr Vorhandensein mit der zunehmenden Chemisierung unserer Umwelt Hand in Hand geht. Anhaltspunkte für diese Auffassung bot seit P.Pott die immer wiederkehrende Beobachtung, daß Ruß, Rauch, Feuerungsabgase und Verbrennungsrückstände Anlaß zur Carcinomentwicklung geben und daß diesen Stoffen ein relativ hoher Gehalt an 3,4-Benzpyren und auch an anderen polycyclischen Aromaten gemeinsam ist. Eine weitere Stützung der zivilisationsbedingten Entstehung dieser Stoffe fand sich in der Beobachtung, daß abgesehen von Verbrennungsprodukten auch in Mineralöl und Mineralölpro-

dukten, in Teer und Teerprodukten die genannten Cancerogene mehr oder minder zahlreich anzutreffen sind. Hier galt die Vorstellung, daß die Hitzebehandlung, der das Ausgangsprodukt, das Erdöl, unterworfen wurde (sog. Crack-Prozeß), erst die Entstehung dieser Verbindungen ermöglicht. Daß neben der künstlichen Entstehung solcher Cancerogene auch die Möglichkeit des natürlichen Vorkommens derartiger Substanzen in die Betrachtungen einzubeziehen sind, hat M.Knorr für Erdöl und Kohle schon 1957 mit dem Hinweis herausgestellt, " Erdöl und Kohle enthalten als Überreste fossiler Pflanzen und Kleintiere cancerogene Abbauprodukte von Wirkstoffen, die in diesen Lebewesen enthalten waren."

In der Folgezeit wurde dann von verschiedenen Forschergruppen über den gelungenen Nachweis von 3,4-Benzpyren und seiner Homologen aus verschiedensten Materialien berichtet, die fern aller zivilisatorischen Einflüsse ihre Herkunft hatten. So wurde 3,4-Benzpyren in Erdproben unterschiedlichster Herkunft gefunden, die alle weitab jeglicher menschlicher Ansiedlungen gelegen waren. (Mallet u. Heros; Blumer; Borneff u.Fischer; Binet u. Mallet).

Im weiteren Verlauf der Forschungen konnten die genannten Substanzen vor allem in pflanzlichen Materialien nachgewiesen werden (Mallet; Borneff).So waren z.B. in Laub verschiedener Baumsorten (Eiche u.a.) Spuren von 3,4-Benzpyren vorhanden (Mallet u. Heros; Binet u. Mallet). Die trotz dieser Forschungen immer noch rätselhafte Herkunft der Substanzen in pflanzlichen Materialien konnten Gräf u. Diehl dahingehend erklären, daß in allen pflanzlichen Materialien (Blättern, Trieben,Wurzeln, Früchten, Samen) regelmäßig mindestens acht polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (darunter auch 3,4-Benzpyren) vorhanden sind, von denen zumindest fünf cancerogene Eigenschaften besitzen. (Abb.1)

	Substanz	cancerogene Aktivität	Strukturformel
1.	Fluoranthen	–	1
2.	1,12-Benzperylen	±	2
3.	3,4-Benzfluoranthen	++	3
4.	10,11-Benzfluoranthen	++	4
5.	11,12-Benzfluoranthen	±	5
6.	Indeno(1,2,3,cd)pyren	+	6
7.	1,2-Benzanthracen	+	7
8.	3,4-Benzpyren	+++	8

Abb.1: Die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche sich regelmäßig im pflanzlichen Material nachweisen lassen, nebst ihrer cancerogenen Bewertung und Strukturformel.

Sowohl Laub verschiedener Baumarten als auch Vegetabilien, die der menschlichen Ernährung dienen, enthalten durchschnittlich 1-2 µg 3,4-Benzpyren/ 1oo g Trockensubstanz.

Die in dieser Größenordnung bei allem Pflanzenmaterial nachweisbaren cancerogenen Stoffe veranlaßten Gräf u. Diehl, von einem natürlichen Normalpegel dieser Substanzen in der gesamten pflanzenorganischen Welt zu sprechen.

Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß diese Substanzen von den Pflanzen selbst synthetisiert werden. Umgekehrt kann man durch Zufuhr dieser Stoffe bei niederen (Algen) und höheren Pflanzen (auf dem Weg über die Wurzeln) eine beachtliche Wachstumssteigerung und besseren Ernteertrag erzielen (Gräf u. Nowak), sodaß der Schluß naheliegt, diesen Substanzen komme Wuchsstoffcharakter bei Pflanzen zu. Interessanterweise waren

sogar Beziehungen zwischen der Cancerogenität der betreffenden Stoffe und ihrer wachstumsfördernden Wirkung auf Pflanzen nachweisbar (Gräf u. Nowak).

Unter diesem Gesichtspunkt ist es nicht verwunderlich, daß auch in pflanzlichen Ölen und Fetten der Nachweis solcher Substanzen möglich war. Nachdem schon Jung u. Morand in verschiedenen Pflanzenölen u.a. auch 3,4-Benzpyren qualitativ nachweisen konnten, wurden entsprechende Befunde auch von Kalinina,Lukin,Grigorenko u. Mironowa aus der Sowjetunion bei Sonnenblumenöl und daraus hergestellter Margarine berichtet.

Umfassende quantitative Ergebnisse in dieser Hinsicht finden sich in den Arbeiten von Borneff u. Fabian, wonach sich in pflanzlichen Ölen bis zu 12 µg/kg cancerogene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe fanden, darunter natürlich auch 3,4-Benzpyren. In tierischen Fetten ließen sich dagegen keine Cancerogene nachweisen, was in guter Übereinstimmung zu dem von Gräf u. Diehl postulierten Normalpegel dieser Stoffe in der Pflanzenwelt steht.

Das z.T. sehr massive Vorkommen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Mineralölen,Mineralölprodukten und Steinkohlenteeren ist seit langem bekannt, wurde aber bisher immer auf die zurückliegende chemisch-physikalische Behandlung (Crackprozeß, Destillation) der zugrundeliegenden Rohöle zurückgeführt. So wiesen Cook, Hewett u. Hieger schon 1933 durch fraktionierte Destillation im Steinkohlenteer bis zu 3oo mg/ 1oo g 3,4-Benzpyren nach.

Auch in verschiedenen Paraffinsorten konnten später mehrkernige Aromaten und 3,4-Benzpyren bestimmt werden (Grimmer; Helberg). Bei Untersuchungen von Lijinsky,Domsky, Mason et al. an Rohvaseline,Mineralöl und Steinkohlenteer wurden große 3,4-Benzpyren-Mengen im Steinkohlenteer (1,95 - 1,88 p.p.m. = 195 - 188 µg/1oo g) und Spuren davon im Mineralöl und gelber Vaseline (o- o,23 p.p.m. = o - 23 µg/ 1oo g) gefunden.

Abgesehen von dem völlig unbestrittenen Cancerogengehalt des vorbehandelten Mineralöls und der Teerprodukte ist in jüngster Zeit durch die allenthalben z.T. in bedrohlicher Nähe von Trinkwasserreservoirs (z.B. Bodensee) verlegten Erdöl-Pipelines auch ein etwaiger Cancerogen-Gehalt des nativen unbehandelten Erdöls in den Bereich unseres Interesses gerückt worden. Trotz gegenteiliger Versicherung von Technikerseite scheinen sich Zwischenfälle, die zum Auslaufen größerer Erdölmengen führen, nicht mit Sicherheit vermeiden zu lassen. Kommt es zum Einbruch in das Grundwasser, so ist neben den gefürchteten, bis zur Unbrauchbarkeit führenden Geruchs- und Geschmacksveränderungen im Trinkwasser auch die etwaige Verunreinigung mit Cancerogenen zu berücksichtigen.

Wir konnten in der einschlägigen Literatur nur eine Angabe über den 3,4-Benzpyren-Gehalt von amerikanischem Schieferöl entdecken (Cahnmann). Nach dieser Arbeit war in dem Substrat ein 3,4-Benzpyren-Gehalt von 2,9-4,3 µg pro 1oo g vorhanden.

Untersuchungen über den Gehalt von cancerogenen polycyclischen Aromaten in Erdölen scheinen bisher nicht durchgeführt worden zu sein. Wir haben daher versucht, auch im "Naturprodukt" Erdöl die cancerogene Leitsubstanz dieser Stoffgruppe, das 3,4-Benzpyren, quantitativ zu erfassen.

B) Untersuchung von Erdöl auf 3,4-Benzpyren

1. Untersuchungsmaterial und seine Herkunft

An nativen Erdölproben verschiedener Herkunft kamen zur Untersuchung:

Brega-Rohöl aus Lybien
Tia Juana-Rohöl aus Venezuela
Safanaya-Rohöl vom Persischen Golf

Wir verdanken die Erdölproben der Freundlichkeit der Esso - AG.

Um einen Vergleich mit Schwerölen zu gewinnen, die bereits einer technologischen Bearbeitung unterworfen waren, haben wir ebenfalls untersucht: Dieselöl und Heizöl. Weiterhin kamen zur Untersuchung: ungebrauchtes Motorenöl und vergleichsweise dazu dieselbe Ölsorte, die bei einem PKW für etwa 2200 km in Benützung war.

2. Untersuchungstechnik und Fehlerberechnung

Zunächst wurde versucht, die polycyclischen Aromaten nach der von uns bei früheren Untersuchungen angewandten und bewährten Methode (Gräf u. Diehl) darzustellen. Dabei stellte sich jedoch heraus, daß durch die im Erdöl und auch in den übrigen Mineralölsorten in geradezu überwältigender Anzahl vorhandenen fluoreszierenden Substanzen das Verfahren überfordert war. Die Chromatogramme wiesen selbst nach sorgfältigster Vorreinigung mittels Aluminiumoxid-Säulen noch intensiv fluoreszierende, völlig ineinanderübergehende Zonen auf. Es mußte also eine Modifikation dieser Untersuchungstechnik gefunden werden, die es gestattete, den größten Teil der störenden Begleitsubstanzen zu eliminieren. Die erwähnten technischen Schwierigkeiten führten auch dazu, daß wir unsere Untersuchungen auf die am stärksten

cancerogene Leitsubstanz der polycyclischen Aromaten, das 3,4-Benzpyren, beschränkten, um wenigstens bei dieser Substanz gesicherte Werte angeben zu können.

Nach einer vielfältigen Untersuchungsreihe zur Erprobung aller Möglichkeiten führte folgendes Prinzip zum Erfolg:

Die Erdölprobe wird im Vakuum eingeengt, dieses Konzentrat mit Cellulosepulver aufgenommen und anschliessend im Soxlethapparat die mit dem Erdölkonzentrat imbibierte Cellulose mit Methanol extrahiert. Bei der Methanolextraktion gelang die entscheidende Abtrennung der störenden fluoreszierenden Begleitsubstanzen , da 3,4-Benzpyren und seine Homologen methanollöslich sind, viele der anderen fluoreszierenden Bestandteile aber im Cellulosepulver bleiben.

Im Einzelnen verlief die Untersuchung auf 3,4- Benzpyren nach folgender Technik:
5o ml Erdöl werden im Vakuum bei Temperaturen bis maximal 15o° C und einem Druck bis ca. 15 mm Hg destilliert. Der dickflüssige Rückstand wird an ca. 4o g Cellulosepulver (für chrom. Zwecke - Schuchardt,München) adsorbiert und 12 Stunden im Trockenschrank bei 5o° übertrocknet. Die Cellulose- Erdöl- Masse wird im Soxleth mit 25o ml Methanol als Elutionsmittel 14-16 Stunden extrahiert. Der weitgehend eingeengte Extrakt wird über eine 2o cm lange, neutrales Aluminiumoxid enthaltende Säule chromatographiert. Das gesammelte Eluat (entspricht 2o Schalen zu je 5o ml) wird zur Trockne eingeengt und ein zweites Mal über eine 2o cm lange Säule mit neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Das in 5o ml Portionen aufgefangene Eluat wird eingeengt und auf ca. 2o % acetyliertes Chromatographiepapier (Fa.Macherey & Nagel) aufgetragen. Als Fließmittel dient Äther-Methanol-Aqua dest. im Verhältnis 4:4:1.

Die in Höhe des Vergleichswertes 3,4-Benzpyren auftretenden,im UV-Licht fluoreszierenden Flecken werden ausgeschnitten, mit zweimal destilliertem Benzol eluiert und

ein zweites Mal papierchromatographisch aufgetrennt. Die sich nun in Höhe des 3,4-Benzpyrens darstellenden Fluoreszenzflecken werden zum zweiten Mal mit Benzol eluiert und mit dem Beckmann'schen Spektralphotometer der 3,4-Benzpyren-Gehalt des Eluats quantitativ bestimmt.

Da bei der Vielzahl der Arbeitsgänge mit einer relativ hohen Verlustquote an 3,4-Benzpyren gerechnet werden mußte, wurden Kontrollversuche durchgeführt,um annähernd die Höhe des Verlustes feststellen zu können. In einem Doppelversuch wurden je 5o µg 3,4-Benzpyren in Benzol gelöst und an ca. 4o g Cellulosepulver adsorbiert, 12 Stunden bei ca. 5o° C im Trockenschrank übertrocknet. Die Cellulose- 3,4-Benzpyren- Masse wurde dann im Soxleth mit Methanol extrahiert und weiterhin genauso behandelt wie die Erdöl- Cellulose- Masse.

Es ließen sich jeweils noch 13 bzw. 14 µg 3,4-Benzpyren nachweisen. Das entspricht einem Verlust von ca. 7o %. Somit müssen alle mit dieser Methode gefundenen 3,4-Benzpyren-Werte mit dem Faktor 3,3 multipliziert werden.

3. Versuchsergebnisse

a. Erdöle: Die drei Erdölsorten verschiedener Herkunft wurden mit der beschriebenen Methode jeweils in Doppelversuchen auf ihren Gehalt an 3,4-Benzpyren geprüft. Dabei ergaben sich unter Berücksichtigung der in den Kontrollversuchen ermittelten Korrekturfaktoren folgende gemittelte 3,4-Benzpyren-Konzentrationen:

Brega-Rohöl (Lybien)	132 µg/1oo ml
Tia Juana-Rohöl (Venezuela)	166 µg/1oo ml
Safanaya-Rohöl (Pers. Golf)	4o µg/1oo ml

Wir haben den Wert auf die Erdölmenge 1oo ml bezogen, um einen Vergleich mit dem von uns früher aufgestellten Normalpegel in pflanzenorganischen Substanzen ermöglichen zu können, den wir ebenfalls auf 1oo g Pflanzentrockensubstanz bezogen hatten.

b. Technologisch bearbeitete Mineralöle: Aus Vergleichsgründen haben wir mit praktisch gleicher Technik Dieselöl, Heizöl und Motorenöl "neu" und "gebraucht" auf ihren 3,4-Benzpyren-Gehalt untersucht.

Das Ergebnis an Hand von Doppelversuchen ist in folgender Tabelle niedergelegt:

Dieselöl	2,6 µg/1oo ml
Heizöl	2,6 µg/1oo ml
Markenmotorenöl ungebraucht	2,6 µg/1oo ml
Markenmotorenöl gebraucht (22oo km)	58o,o µg/1oo ml

C. Diskussion

Die Versuchsergebnisse beweisen endgültig, daß Erdöl ohne vorausgegangene technologische Bearbeitung beachtliche Mengen an 3,4-Benzpyren enthält. Naturgemäß bestehen Unterschiede bei Erdölen verschiedener Herkunft, wie unsere Werte zeigen, wonach Ölchargen aus Lybien und Venezuela mit 132 bzw. 166 µg/1oo ml wesentlich höhere Werte aufweisen als Rohöl vom Persischen Golf mit nur 4o µg/1oo ml.

Vergleicht man die gefundenen Werte mit dem von Gräf u. Diehl postulierten "Normalpegel" in der pflanzenorganischen Umwelt, so fällt auf, daß im Erdöl ein wesentlich höherer Gehalt an 3,4-Benzpyren vorhanden ist. Da-

raus läßt sich ableiten, daß bei der Entstehung des Erdöls aus Resten fossiler Pflanzen und Kleintiere durch Druck- und Temperaturbedingungen im Sinne einer "natürlichen" chemischen Synthese polycyclische Aromaten entstanden sein müssen.

Die im Erdöl gefundenen 3,4-Benzpyren-Werte liegen übrigens auch wesentlich über den entsprechenden Werten in pflanzlichen Ölen und Fetten , wo von Jung u. Morand 1-3 µg/ 1oo g (Olivenöl) und von Borneff u. Fabian sogar nur etwa o,1 µg/ 1oo g nachgewiesen werden konnten.

Interessant ist schließlich der Vergleich von Erdöl mit anderen, technologisch gewonnenen Erdölprodukten wie Dieselöl, Heizöl und ungebrauchtem Motorenöl. In diesen Substanzen lagen die 3,4-Benzpyren-Werte mit einheitlich 2,6 µg/ 1oo ml entschieden unter denen des natürlichen Ausgangsprodukts.

Die Bearbeitungs- und Gewinnungsweise (fraktionierte Destillation) dieser Produkte vermindert offenbar die ursprüngliche 3,4-Benzpyren-Konzentration wesentlich. Gebrauchtes Motorenöl dagegen wies einen überraschend hohen 3,4-Benzpyren-Gehalt auf (58o µg/ 1oo ml), was sich mit dem Entstehungsmodus solcher Substanzen bei hohen Temperaturen, denen Motorenöl ja stets ausgesetzt ist , leicht erklären läßt.

Zieht man aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen das Fazit, so steht fest, daß das Naturprodukt Erdöl fraglos ein Material mit einem Cancerogengehalt weit über dem natürlichen Normalpegel darstellt. Bei Kontamination von Lebensmitteln und Trinkwasser mit Erdöl ist daher neben der Geschmacks- und Geruchsbeeinträchtigung auch die Frage nach einer eventuellen Gesundheitsschädlichkeit berechtigt.

D) Zusammenfassung

Drei auf 3,4-Benzpyren untersuchte Erdölproben verschiedener Herkunft (Lybien, Venezuela und Persischer Golf) wiesen die beachtlichen Werte von 132, 166 und 4o µg/ 1oo ml 3,4-Benzpyren auf. Dagegen hatten Dieselöl, Heizöl und ungebrauchtes Motorenöl einen wesentlich geringeren 3,4-Benzpyren-Gehalt (2,6 µg/ 1oo ml). Erst bei längerem Gebrauch stieg die 3,4-Benzpyren-Konzentration im Motorenöl auf 58o µg/ 1oo ml an.

Erdöl liegt hinsichtlich seines 3,4-Benzpyren-Gehaltes wesentlich über dem natürlichen Normalpegel (1-2 µg pro 1oo ml) und muß daher als Nahrungsmittel - oder Trinkwasserbeimengung für gesundheitlich bedenklich angesehen werden.

E) Schrifttum

Bauer,K.H.: Das Krebsproblem. Berlin,Göttingen,Heidelberg (1963)

Borneff,J.: Umschau in Wissenschaft und Technik 19(1965),593

Borneff,J. u.R.Fischer: Arch.Hyg. 145 (1961),1

Borneff,J. u.R.Fischer: Arch.Hyg. 145 (1961),241

Borneff,J. u.R.Fischer: Arch.Hyg. 145 (1961),334

Borneff,J. u.R.Fischer: Arch.Hyg. 146 (1962),334

Borneff,J. u.R.Fischer: Arch.Hyg. 146 (1962),1

Borneff,J. u.R.Fischer: Arch.Hyg. 146 (1962),183

Borneff,J. u.R.Fischer: Arch.Hyg. 146 (1962),43o

Borneff,J. u.R.Fischer: Arch.Hyg. 146 (1962),575

Borneff,J. u.B.Fabian: Arch.Hyg.Bakt. 15o (1966),485

Binet,L. u.L.Mallet: Gaz.Hop. (Paris) 135 (1963),1142

Blumer,M.: Science 134 (1961),474

Cahnmann: Analyt.Chemie 153 (1956),148

Cook,J.W.,Hewett,C.L. u.I.Hieger: J.chem.Soc. 398 (1933),1o6

Gräf,W. u.H.Diehl: Arch.Hyg. 15o (1966),4

Gräf,W. u.W.Nowak: Arch.Hyg. 15o (1966),485

Grimmer,G.: Erdöl u.Kohle 13 (196o),96o

Helberg,D.: Deutsche Lebensmittelrundschau 58 (1962),321

Hueper,W.C.: Cancer Res. 12 (1952),691

Jung,L. u.P.Morand: C.R.Acad.Sci. (Paris) 254 (1962),1489

Jung,L. u.P.Morand: C.R.Acad.Sci. (Paris) 254 (1962),958

Kalinina,Lukin,Grigorenko,Mironowa: XVI.Wissensch.Tagung d. Instituts f.Ernährung d.Akad.d.med.Wiss. Dez.1966

Knorr,M.: Vortrag Utrecht 8.März 1956, Water 41 (1957)

Lijinsky,Domsky,Mason et al.: Anal.Chem. 35 (1963),952

Mallet,L. u.M.Heros: Acad.Sci. 254 (1962),958

Lebenslauf

Am 21. Dezember 1940 wurde ich als fünftes Kind des Landwirts Fedor Winter und seiner Ehefrau Martha, geb. Senftleben in Rosenthal/Bunzlau in Niederschlesien geboren. Nach der Vertreibung im Februar 1945 kamen wir nach kurzem Aufenthalt im Sudetenland im Dezember 1945 nach Regendorf bei Regensburg.

Hier besuchte ich von 1946 an fünf Jahre lang die Volksschule und trat im September 1951 in das städt. Mädchenrealgymnasium in Regensburg über. Im Juni 1960 legte ich an dieser Schule die Reifeprüfung ab.

Nach einsemestrigem Studium der Pädagogik in Regensburg wechselte ich im Sommersemester 1961 an die Universität Erlangen, um Medizin zu studieren. Hier legte ich im Sommersemester 1962 die naturwissenschaftliche Vorprüfung ab; im August 1963 folgte die ärztliche Vorprüfung.

Die ersten beiden klinischen Semester verbrachte ich an der Universität Wien. Im Wintersemester 1964 kehrte ich an die Universität Erlangen zurück, wo ich am 1. Februar 1967 das Medizinische Examen ablegte.

Zur Zeit bin ich als Medizinalassistentin am Kreiskrankenhaus Dinkelsbühl tätig.

Offsetdruck - Fotodruck
Josef Hogl
8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990